BEITRÄGE ZUR KENNTNIS EINIGER DERIVATE DES O-TOLUCHINOLINS UND DES O-CHINOLINALDEHYDS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

VON

FRITZ EBERHARDT

AUS

HEILBRONN AM NECKAR.

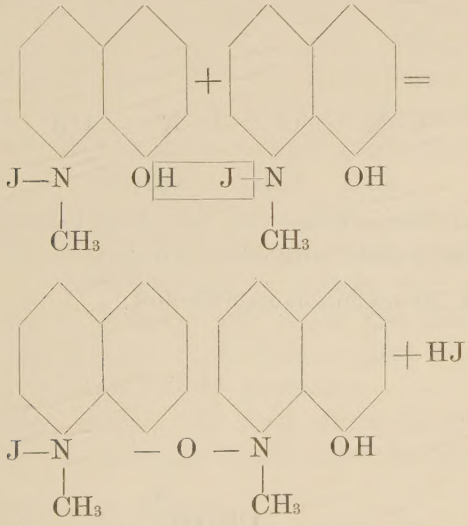
Freiburg i. B.
Hammerschlag & Kahle, G. m. b. H.
1910.

Prodekan:	Referent:
Geheimrat Prof. Dr. Lüroth	Prof. Dr. Gattermann

Einleitung.

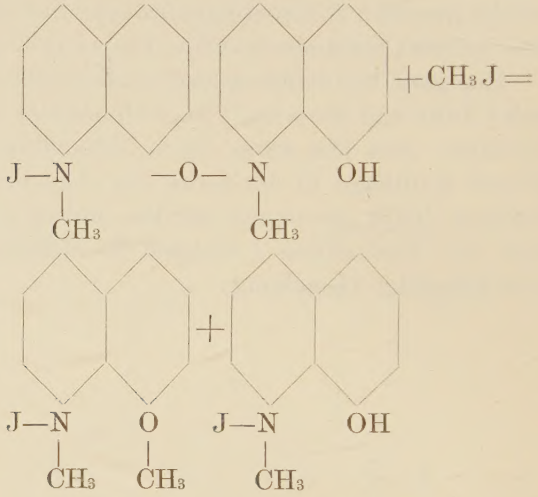
Untersuchungen von Claus[1 2]) und seinen Mitarbeitern haben ergeben, daß die Halogenalkylate der Oxychinoline im Gegensatz zu denjenigen der übrigen substituierten Chinoline bei der Zerlegung mit Alkalien keine ätherlöslichen Basen, sondern in Äther unlösliche quartäre Ammoniumhydroxyde liefern, die sich unter keinen Umständen zu Chinolonen oxydieren lassen.

Ein ganz besonders merkwürdiges Verhalten zeigt nach Claus und Howitz[3]) das Jodmethylat des o-Oxychinolins. Aus ihm kann durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge in der Kälte ein sogenanntes intermediäres Jodid gewonnen werden, indem aus 2 Molekülen der Verbindung 1 Molekül HJ abgespalten wird nach folgender Gleichung:



[1]) Claus und Mohl: J. pr. (2) 54, 15.
[2]) Claus und Howitz: J. pr. (2) 46, 117.
[3]) Claus und Howitz: J. pr. (2) 42, 222 ff.

Wird dieses Zwischenprodukt mit conc. KOH in der Wärme oder auch mit feuchtem Silberoxyd behandelt, so wird auch das zweite Jodatom eliminiert und man erhält die quartäre Ammoniumhydroxydbase. Läßt man auf das intermediäre Jodid Jodmethyl unter Druck einwirken, so erhält man 2 Verbindungen, nämlich das Jodmethylat des o-Oxychinolins und das Jodmethylat des o-Methoxychinolins.



Auf diese Weise ist die Konstitution des intermediären Jodids aufgeklärt worden.

Da im o-Chinobenzylalkohol:

eine Substanz vorliegt, die ebenfalls in der o-Stellung substituiert ist und in der Seitenkette eine Hydroxyl-

gruppe enthält, so konnte die Frage interessieren, ob sich das Jodmethylat dieses Stoffs wie ein Alkylat des o-Oxychinolins oder wie ein solches eines andern substituierten Chinolins verhalten würde.

Die Versuche ergaben nun, daß der o-Chinobenzylalkohol ein normales Jodmethylat bildet, das sich zum entsprechenden Chinolon oxydieren läßt. Die Hydroxylgruppe verhält sich nach diesem Ergebnis in der Seitenkette anders als am Kern.

Im weiteren Verlauf meiner Arbeit suchte ich den von Howitz[1]) zuerst dargestellten und von ihm in Gemeinschaft mit Schwenk[2]) genauer studierten o-Chinolinaldehyd zu nitrieren, was Howitz und Nöther[3]) trotz aller Bemühungen nicht gelungen ist. Es zeigte sich, daß der Aldehyd der Nitrierung sehr große Schwierigkeiten entgegensetzt, doch konnte ich ein Verfahren auffinden, nach dem der Nitrierungsprozeß, wenn auch mit sehr mäßiger Ausbeute, gelingt. Man erhält dabei 2 isomere Nitroaldehyde, nämlich die p-Nitro- und die ana-Nitroverbindung. Letztere konnte ich auch noch auf anderem Weg, nämlich durch Oxydation von ana-Nitro-o-Chinobenzyläthyläther mit HNO_3 gewinnen.

Es war fernerhin meine Aufgabe, den Nitro-β-Bromaldehyd darzustellen, den ich nicht direkt durch Nitrieren von β-Bromchinolin, sondern nur auf Umwegen erhalten konnte. Bei diesen Untersuchungen hatte ich Gelegenheit, noch einige andere neue Derivate des o-Toluchinolins zu gewinnen.

Schließlich suchte ich noch die nicht ganz aufgeklärte Bildungsweise des von Arndt[4]) beschriebenen

[1]) J. Howitz: B. 35, 1273.
[2]) Howitz u. Schwenk, B. 38, 1280.
[3]) B. 39, 2705.
[4]) Fritz Arndt, Inaug.-Diss. Freiburg, 1908.

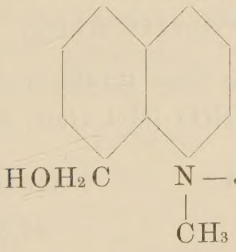
ana-Nitro-β-Brom-o-Chinobenzylalkohols, bezw. des entsprechenden Aldehyds zu beleuchten, indem ich die beiden Verbindungen auf anderem Wege darstellte; den Alkohol, durch Ester charakterisiert, konnte ich durch Verseifen des ana-Nitro-β-Bromchinobenzylchlorids mit Schlemmkreide im Bombenrohr, den Aldehyd durch Oxydation des von mir nitrierten β-Bromchinobenzyläthyläthers gewinnen.

Verhalten des Chinobenzylalkohols gegen Jodmethyl.

W. Schwenk[1]) hat in seiner Dissertation Untersuchungen über das Verhalten der früher von Lang[2]) als o-Chinobenzylalkohol beschriebenen Verbindung gegen Jodmethyl angestellt, welche ergaben, daß diese kein Jodmethylat, sondern nur ein jodwasserstoffsaures Salz zu bilden vermag. Inzwischen hat aber Nöther[3]) einwandfrei nachgewiesen, daß das von Lang durch Verseifung von o-Chinobenzylchlorid mit alkoholischem Kali erhaltene Produkt nicht den o-Chinobenzylalkohol, sondern dessen Äthyläther darstellt. Später ist es Arndt[4]) auch gelungen, den o-Chinobenzylalkohol durch Umsetzung des entsprechenden Chlorids mit Schlemmkreide und Wasser darzustellen und als solchen zu identifizieren.

Es war demnach die Frage über das Verhalten des ω-Oxy-o-Toluchinolins gegen Jodmethyl noch nicht gelöst, und ich habe diesbezügliche Versuche wieder aufgenommen.

Jodmethylat des o-Chinobenzylalkohols.



[1]) W. Schwenk, Inaug.-Diss. Freiburg 1903.
[2]) W. Lang, Inaug.-Diss. Freiburg 1898.
[3]) P. Nöther, Inaug.-Diss. Freiburg 1910.
[4]) Fritz Arndt, Inaug.-Diss. Freiburg 1908.

Der durch Verseifen des Chinobenzylchlorids mit Schlemmkreide nach der Vorschrift von Arndt gewonnene und durch längeres Erhitzen auf 100° getrocknete Chinobenzylalkohol wird mit der berechneten Menge Jodmethyl im Einschlußrohr 8 Stunden auf 80—90° im Dampfbad erwärmt; das Reaktionsgemisch, eine gelbrote, kristallinische Masse, wird einige Male mit Äther ausgezogen, um unveränderte Ausgangsmaterialien zu entfernen, und der Rückstand in wenig heißem Wasser gelöst. Aus der filtrierten Lösung kristallisiert nach genügender Konzentration das Jodmethylat allmählich in tafelförmigen Kristallen, die bei 149° schmelzen und wasserfrei sind. Da das Jodmethylat in Wasser sehr leicht löslich ist und infolgedessen nur langsam daraus kristallisiert, ist es zweckmäßiger, das Rohprodukt in wenig Alkohol zu lösen und diese Lösung vorsichtig mit dem mehrfachen Volumen Äther zu überschichten. Nach und nach wird durch den Äther das Jodmethylat aus der alkoholischen Flüssigkeit in feinen, gelben Nadeln ausgeschieden, die ebenfalls bei 149° schmelzen.

Analyse:

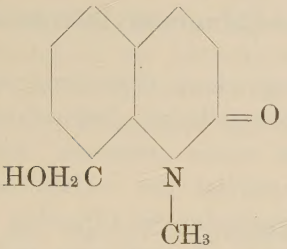
J-Bestimmung.

0,1936 g Sbst. 0,1499 g AgJ.

$C_{11}H_{12}NOJ$ (Mol.-Gew. 301).

Berechnet:	Gefunden:
42,18% J.	41,85% J.

ω-Oxy-o-Tolu-N-Methylchinolon.



Um zu erfahren, ob das Jodmethylat des o-Chinobenzylalkohols sich zum Chinolon nach der Deckerschen Methode oxydieren läßt, wurde folgendermaßen verfahren: Die konzentrierte wässrige Lösung des Jodmethylats wurde langsam in eine nicht zu verdünnte Lösung der nötigen Menge Ferricyankalium und überschüssigem Ätzkali unter Eiskühlung eingetragen. Zunächst findet eine milchige Trübung der Flüssigkeit statt; bei längerem Stehen erstarrt das ölig abgeschiedene Produkt zu feinen filzigen Nadeln, die die ganze Lösung durchsetzen. Nach dem Filtrieren und Auswaschen trocknet man das Chinolon auf einem Tonteller. Es ist schon nahezu rein und bildet feine, weiße, glänzende Nadeln, die gegen 160° schmelzen. Das Chinolon kann aus Alkohol nur schwierig umkristallisiert werden, weil es darin zu leicht löslich ist. Das beste Kristallisationsmittel ist Benzol. Beim Erkalten der heiß gesättigten Benzollösung erhält man kleine, weiße Nadeln, die bei 165° schmelzen.

Analyse:

C- und H-Bestimmung.

0,1829 g Sbst. 0,4700 g CO_2, 0,0938 g H_2O.

$C_{11}H_{11}NO_2$ (Mol.-Gew. 189).

Berechnet:	Gefunden:
69,84% C.	70,08% C.
5,82% H.	5,74% H.

Einwirkung von verd. KOH auf das Jodmethylat des o-Chinobenzylalkohols.

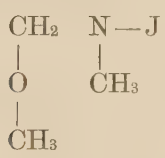
Die Bildung eines Chinolons durch Behandeln des o-Chinobenzylalkohol-Jodmethylats mit Ferricyankalium ließ schon erkennen, daß eine Analogie mit dem Jodmethylat des o-Oxychinolins, aus dem unter keinen Umständen ein Chinolon gebildet werden kann, nicht vorlag. Es war also auch mit Sicherheit zu erwarten, daß bei der Verseifung des Jodmethylats des o-Chinobenzylalkohols mit KOH weder ein intermediäres Jodid noch eine Ammoniumhydroxydbase zu erhalten sein würde, vielmehr war eine in Äther lösliche Chinoliniumbase zu erwarten, die sich bereits an der Luft zum Chinolon oxydieren ließe.

Wird die nicht zu verdünnte wässrige Lösung des Jodmethylats vom o-Chinobenzylalkohol mit wenig KOH versetzt, so verschwindet die gelbe Farbe der Lösung und es entsteht eine milchige Trübung der ausgeschiedenen Base, die beim Schütteln mit Äther von diesem aufgenommen wird. Durch genügenden Zusatz von Kali kann die vollständige Zersetzung des Jodmethylats schon in der Kälte bewirkt werden. Läßt man die ätherische Lösung der gebildeten sogenannten Chinoliniumbase verdunsten, so bleibt letztere als fast farbloses, dickes Öl zurück. Bei mehrtägigem Stehen an der Luft erstarrt das Öl allmählich zu einer kristallinischen Masse, die aus Alkohol oder besser aus Benzol umkristallisiert wird. Man erhält so weiße Nadeln, die bei 165° schmelzen, und die zweifellos das Chinolon darstellen, das durch Oxydation an der Luft aus der Base entstanden ist.

Nach den Ergebnissen dieser Untersuchungen kann es also keinem Zweifel unterliegen, daß das Jodmethylat des o-Chinobenzylalkohols gegen Alkalien

und gegen Ferricyankalium ein analoges Verhalten zeigt wie die Halogenalkylate der meisten substituierten Chinoline mit Ausnahme der Oxychinoline. Die Hydroxyl-Gruppe in der Seitenkette verhält sich also hier ganz verschieden von derjenigen am Kern.

Jodmethylat des Methyl-o-Chinobenzyläthers.



Da der o-Chinobenzylalkohol nach meinen Erfahrungen ein Jodmethylat sehr leicht zu bilden im stande ist, so war zu erwarten, daß die Addition von Jodmethyl an den o-Chinobenzylmethyläther ebenfalls glatt eintreten würde.

Der nach der Vorschrift von Lang[1]) dargestellte Methylchinobenzyläther wird mit der berechneten Menge Jodmethyl im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Das anfangs zähflüssige Reaktionsprodukt erstarrt in einer Kältemischung zu einer kristallinischen Masse, die mit Äther ausgewaschen und in wenig warmem Wasser gelöst wird. Nach längerem Stehen scheidet sich das Jodmethylat bei genügender Konzentration in Form derber, rotgelber Kristalle aus, die bei 95° schmelzen und wasserfrei sind.

[1]) Lang, Dissert. Freiburg 1898.

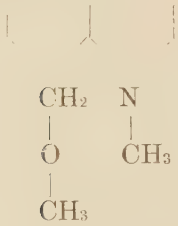
Analyse:

J-Bestimmung.

0,2118 g Sbst. 0,1583 g AgJ.
$C_{12}H_{14}NOJ$ (Mol.-Gew. 315).

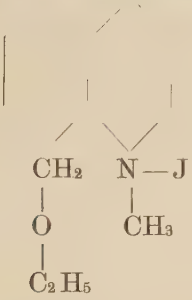
Berechnet:	Gefunden:
40,32% J.	40,40% J.

Methoxy-o-Tolu-N-Methylchinolon.



Die konzentrierte wässrige Lösung des Jodmethylats wird zu der in Wasser gelösten nötigen Menge Ferricyankalium und überschüssigem Ätzkali zugegeben. Die anfangs auftretende milchige Trübung verdichtet sich nach einigem Stehen zu einem öligen Produkt, das mit Äther aufgenommen wird, nach dessen Verdunsten eine fast farblose, syrupartige Masse zurückbleibt, die auch nach wochenlangem Stehen nicht zu kristallisieren beginnt; aus diesem Grund unterblieb eine Analyse dieses Stoffs.

Jodmethylat des o-Chinobenzyläthyläthers.



Der nach der Methode von W. Müller[1]) dargestellte Äthylchinobenzyläther wird mit der berechneten Menge Jodmethyl im Einschlußrohr 2—3 Stunden im Dampfbad auf 70° erhitzt; das gelb gefärbte, kristallinische Reaktionsprodukt wird mit Äther ausgewaschen und in wenig Wasser gelöst, woraus es sich nach genügender Konzentration in Form gelbroter, derber Kristalle abscheidet. Das Jodmethylat des Äthyläthers ist in Wasser weniger löslich als das des Methyläthers und kristallisiert daher etwas leichter aus Wasser. Ich fand den Schmelzpunkt der Kristalle zu 156°, während Müller, der ebenfalls das Jodmethylat des Äthyläthers dargestellt hat, den Schmelzpunkt zu 195° angibt. Müller scheint die Verbindung nicht rein gehabt zu haben, da auch sein Analysenresultat kein gutes ist.

Analyse:

J-Bestimmung.

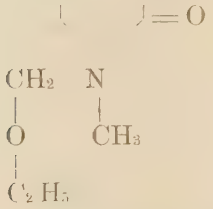
0,1905 g Sbst. 0,1347 g AgJ.

$C_{13}H_{16}NOJ$ (Mol.-Gew. 329).

Berechnet:	Gefunden:
38,59% J.	38,22% J.

[1]) W. Müller, Inaug.-Diss. Freiburg 1897.

Aethoxy-o-Tolu-N-Methylchinolon.



Die konzentrierte wässrige Lösung des Jodmethylats des Äthylchinobenzyläthers wird in die wässrige Lösung der nötigen Menge Ferricyankalium und überschüssigem Ätzkali eingetragen. Das nach kurzem Erwärmen aus der anfangs auftretenden milchigen Trübung ausfallende ölige Produkt wird mit Äther ausgeschüttelt, nach dessen Verdunsten eine farblose, syrupartige Flüssigkeit zurückbleibt, die im Eisschrank und Exsiccator einige Tage stehen gelassen zu einer aus langen, farblosen Nadeln bestehenden strahligen Masse erstarrt; sie wird auf einem Tonteller abgepreßt und getrocknet; die rein weißen Nadeln des Chinolons schmelzen bei 38°.

Analyse:

C- und H-Bestimmung.

0,1395 g Sbst. 0,3670 g CO_2, 0,0823 g H_2O.
$C_{13}H_{15}NO_2$ (Mol.-Gew. 217).

Berechnet:	Gefunden:
71,89% C.	71,75% C.
6,91% H.	6,60% H.

Nitrierung des o-Chinolinaldehyds.

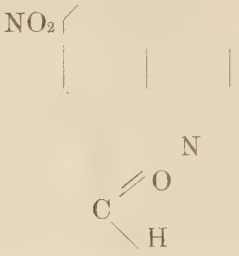
Howitz und Nöther[1]) hatten bereits Versuche zur Nitrierung des o-Chinolinaldehyds ausgeführt, die aber alle ein negatives Resultat ergaben und die Vermutung nahe legten, daß die Nitrierung des o-Chinolinaldehyds entweder unmöglich oder doch außerordentlich schwierig sei. Die Versuche wurden von mir in größerem Maßstabe wieder aufgenommen und es ist mir auch geglückt, ein Verfahren aufzufinden, nach dem die Nitrierung gelingt, wenn auch die Ausbeuten verhältnismäßig ungünstig sind.

Die von mir in großer Zahl und unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführten Versuche führten zu folgenden Ergebnissen: In der Kälte reagiert der Aldehyd mit rauchender HNO_3 unter Zusatz von konz. H_2SO_4 zusammengebracht auch bei mehrtägigem Stehen nicht. Beim halbstündigen Erwärmen dieser Lösung auf dem Dampfbad tritt ebenfalls keine Reaktion ein; der Aldehyd bleibt vielmehr unverändert. Durch Kochen des Aldehyds mit rauchender HNO_3 unter Zusatz von konz. H_2SO_4 während einiger Minuten wird der Aldehyd fast vollständig zerstört. Beim Kochen des Aldehyds mit rauchender HNO_3 ohne Zusatz von konz. H_2SO_4 während 15 Minuten bleibt der Aldehyd ziemlich unverändert. Längeres Kochen führt zur langsamen Zerstörung der Substanz, ohne daß eine wesentliche Nitrierung einträte. Die Wasserbadtemperatur schien demnach für die Nitrierung die geeignetste zu sein, und es fragte sich nur, die richtigen Mengenverhältnisse der rauchenden HNO_3 und der konz. H_2SO_4, sowie die Dauer des Erhitzens zu ermitteln. Es zeigte sich, daß bei kurzem Erwärmen die Bildung von Nitroaldehyd nur in sehr

[1]) B. 39, 2705.

geringem Maße stattfindet, während bei zu langer Dauer des Erhitzens der entstandene Nitroaldehyd wieder teilweise zerstört wird.

p-Nitro-o-Chinolinaldehyd.



Die besten Ausbeuten an Nitroaldehyd erhält man, wenn der o-Chinolinaldehyd mit der 8—10 fachen Menge rauchender HNO_3 unter Zusatz der dreifachen Menge konz. H_2SO_4 während zweieinhalb bis drei Stunden auf dem Dampfbade erwärmt wird, vorteilhaft am Rückflußkühler, um ein Verdampfen der rauchenden HNO_3 und dadurch eine Änderung der Mengenverhältnisse zu verhüten. Die Anwesenheit größerer Mengen konz. H_2SO_4 befördert die Zerstörung des gebildeten Nitroaldehyds, während eine größere Konzentration der rauchenden HNO_3 die Nitrierung so verlangsamt, daß die Länge des Prozesses ebenfalls die Ausbeute beeinträchtigt.

Nach beendeter Nitrierung wird das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser gegossen und unter Eiskühlung mit Natronlauge neutralisiert, wobei man einen Überschuß von Natronlauge vermeidet. Der Nitroaldehyd fällt in hellbraunen Flocken aus, die abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet werden. Dieses Produkt ist nicht einheitlich; der Schmelzpunkt liegt meist zwischen 130—145 °. Wird es jedoch in wenig

siedendem Eisessig gelöst und diese Lösung bis zur beginnenden Trübung mit wenig heißem Wasser versetzt, so scheiden sich bei längerem Stehen hellgrau gefärbte Nädelchen aus, die nach dem Trocknen bei etwa 170—176 ° schmelzen. Durch nochmaliges Umkristallisieren dieses Stoffes erhält man kleine Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 189 ° liegt und der sich auch durch öfteres Umkristallisieren der Substanz nicht mehr ändert. Aus den Filtraten kann schließlich ein Stoff in feinen gelblich gefärbten Nädelchen, die sich am Licht rasch dunkel färben, erhalten werden, deren Schmelzpunkt zwischen 140 ° bis 150 ° liegt und die jedenfalls der Hauptsache nach einen isomeren Nitroaldehyd darstellen. Auch ist immer noch etwas unveränderter o-Chinolinaldehyd in der letzten Kristallisation enthalten.

Die Reingewinnung des isomeren niedriger schmelzenden Nitrochinolinaldehyds ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, doch ist es mir bei Verarbeitung größerer Mengen gelungen, etwas von dem isomeren, von mir noch auf anderem Weg gewonnenen und weiter unten beschriebenen Nitroaldehyd vom Schmelzpunkt 145 ° zu erhalten.

Analyse:

C- und H-Bestimmung.

0,1607 g Sbst. 0,3518 g CO_2, 0,0467 g H_2O.

$C_{10}H_6N_2O_3$ (Mol.-Gew. 202).

Berechnet:	Gefunden:
59,41% C.	59,72% C.
3,01% H.	3,25% H.

N-Bestimmung:

0,1362 g Sbst. 17,6 ccm N (22 °, 737 mm)

Berechnet:	Gefunden:
13,86% N.	14,09% N.

Stellungsnachweis der Nitrogruppe.

Bei der Nitrierung des o-Chinolinaldehyds waren aus theoretischen Gründen 2 Isomere zu erwarten, nämlich der p-Nitro- und der ana-Nitrochinolinaldehyd. Da aber die Aldehydgruppe, während die Nitrogruppe im Chinolin als solchem die ana-Stellung aufsucht, zu sich in die m-Stellung dirigiert, welche zugleich der p-Stellung zum Stickstoffatom entspricht, so lag die Vermutung nahe, daß der p-Nitro-o-Chinolinaldehyd in vorwiegender Menge sich bilden würde, und das hat auch der Versuch bestätigt. Der Nitroaldehyd vom Schmelzpunkt 189 ° stellt die p-Verbindung dar, wie ich durch Überführung in die von Kuenzer[1]) dargestellte p-Nitro-o-Chinolincarbonsäure mittels Oxydation mit Chromsäure nachgewiesen habe, während die in geringerer Menge entstehende isomere Verbindung von niedrigerem Schmelzpunkt den ana-Nitroaldehyd darstellt, den ich, wie weiter unten beschrieben, noch auf anderem Wege gewinnen und seinerseits in die entsprechende Carbonsäure überführen konnte.

Um den p-Nitroaldehyd zur Carbonsäure zu oxydieren, wurde 1 g dieser Substanz in verdünnter Schwefelsäure gelöst und solange unter Erwärmen mit Chromsäurelösung versetzt, als noch Reduktion der Chromsäure eintrat. Die Lösung wurde sodann mit verdünnter Barythydratlösung bis zur neutralen Reaktion in der Hitze versetzt, um die freie Schwefelsäure und die überschüssige Chromsäure sowie das gebildete Chromoxyd zu fällen. Das die Säure als Bariumsalz enthaltende Filtrat wird solange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis man weder auf Schwefelsäure noch auf Barium eine Reaktion erhält. Die nach teilweisem Eindampfen des Filtrats gelb-

[1]) Kuenzer: Inaug.-Diss. Freiburg 1910.

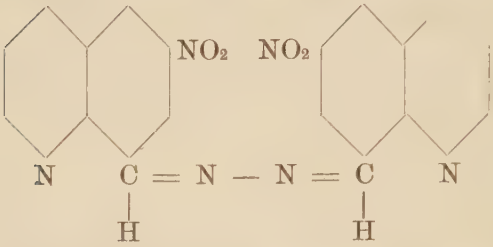
körnig ausfallende Säure wird abfiltriert und aus möglichst wenig heißem Wasser, in welchem sie sich schwer löst, umkristallisiert. Die gelblichen, derben Kristalle der p-Nitrochinolincarbonsäure schmelzen bei 217 ° und erweisen sich in ihrem ganzen Verhalten identisch mit der von Kuenzer[1]) dargestellten p-Nitrochinolincarbonsäure.

Andererseits oxydierte ich den niedriger schmelzenden Nitrochinolinaldehyd zu der isomeren ana-Nitrochinolincarbonsäure; auch sie stellte ich (siehe weiter unten) noch auf anderem Wege dar; sie weist in ihren Eigenschaften charakteristische Abweichungen auf gegenüber der p-Nitrochinolincarbonsäure und wird aus Wasser in fast farblosen feinen Nadeln erhalten, die die ganze Lösung durchsetzen, schon bei 211 bis 212 ° schmelzen und in Wasser wesentlich leichter löslich sind als die derberen Kristalle der p-Nitro-o-Chinolincarbonsäure.

Besonders augenfällig stellt sich der Unterschied beider Säuren dar, wenn man ein Gemisch von ihnen gemeinsam umkristallisiert oder auch die rohen Nitrierungsprodukte des Chinolinaldehyds mit Chromsäure zu den beiden isomeren Säuren oxydiert und diese aus Wasser umkristallisiert. Aus der heißen Lösung beginnt zuerst die p-Nitrosäure sich auf dem Boden des Gefässes in kleinen derben gelblichen Kristallen abzusetzen, während die ana-Nitrosäure erst bei vorgeschrittener Abkühlung in, die ganze Lösung durchsetzenden, feinen weißen Nädelchen ausfällt.

[1]) Kuenzer: Dissert. Freiburg 1910.

Azin des p-Nitro-o-Chinolinaldehyds.



1 g p-Nitrochinolinaldehyd wird in 15 ccm Alkohol gelöst und mit etwas Wasser versetzt. Zu der heißen Flüssigkeit gibt man 0,25 g Hydrazinsulfat in wenig Wasser gelöst. Nach kurzem Erwärmen fällt ein gelber voluminöser Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf einem Tonteller getrocknet wird. Das Azin, in Alkohol und Benzol unlöslich, wird aus heißem Nitrobenzol umkristallisiert, woraus es nach dem Erkalten der Lösung in glänzenden gelblichen Plättchen ausfällt, die abfiltriert, mit Äther und Alkohol ausgewaschen und getrocknet werden; sie schmelzen bei 350 ° noch nicht.

Analyse:

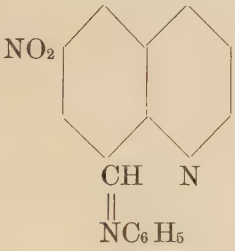
N-Bestimmung.

0,1697 g Sbst. 32,0 ccm N (20 °, 746 mm).

$C_{20}H_{12}N_6O_4$ (Mol.-Gew. 400).

Berechnet:	Gefunden:
21,00 % N.	21,06 % N.

Anilid des p-Nitro-o-Chinolinaldehyds.



1 g des Nitroaldehyds in 20 ccm Alkohol gelöst, wird mit 0,6 g frisch destilliertem Anilin einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, worauf nach dem Erkalten der Lösung beim Versetzen mit dem gleichen Volumen Wasser das Anilid in gelben Flocken ausfällt. Falls etwas zu viel Anilin angewendet wurde, fällt der Niederschlag harzig aus, ein Übelstand, dem durch Zugabe von wenig verdünnter Essigsäure, in der sich das Anilin löst, abgeholfen wird. Das Anilid ist in Alkohol und Äther löslich und wird vorteilhaft aus einem Gemisch von drei Teilen Alkohol und einem Teil Wasser umkristallisiert. Es fällt in kleinen gelblichen sandigen Kristallen aus, die bei 153 ° schmelzen.

Analyse:

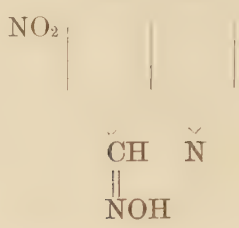
N-Bestimmung.

0,1393 g Sbst. 19,2 ccm N (21 °, 740 mm).

$C_{16}H_{11}N_3O_2$ (Mol.-Gew. 277).

Berechnet:	Gefunden:
15,16 % N.	15,19 % N.

Oxim des p-Nitro-o-Chinolinaldehyds.



1 g p-Nitrochinolinaldehyd wird in 20 ccm Alkohol gelöst und die Lösung mit wenig Wasser verdünnt. Sodann wird eine wässrige Lösung von 0,5 g salzsaurem Hydroxylamin zugegeben und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt; hierauf neutralisiert man unter Kühlung mit Sodalösung. Zur Ausfällung des Oxims setzt man der Lösung genügend Wasser zu; der flockige bräunliche Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Das Oxim läßt sich aus wenig Alkohol unter vorsichtigem Zusatz von warmem Wasser umkristallisieren und bildet so gewonnen und unter dem Mikroskop betrachtet konzentrisch gruppierte gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 207 °.

Analyse:

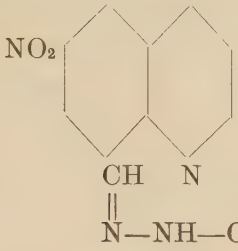
N-Bestimmung.

0,1384 g Sbst. 24,6 ccm N (23 °, 740 mm)

$C_{10}H_7N_3O_3$ (Mol.-Gew. 217)

Berechnet:	Gefunden:
19,35 % N.	19,39 % N.

Semikarbazon des p-Nitro-o-Chinolinaldehyds.



1 g p-Nitrochinolinaldehyd wird in 20 ccm Alkohol gelöst und die Lösung mit einer wässrigen Lösung von 0,5 g Semikarbazidchlorhydrat versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad fällt das Semikarbazon als gelber amorpher Niederschlag aus. Nach Zugabe von 2—3 ccm einer konzentrierten Lösung von essigsaurem Kalium, das die Ausfällung des Semikarbazons vervollständigt, wird der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus möglichst wenig Nitrobenzol, worin er sich selbst in der Hitze ziemlich schwer löst, umkristallisiert. Das Semikarbazon fällt in Form mikrokristallinischer kleiner brauner Körner aus und schmilzt bei 350 ° noch nicht.

Analyse:

N-Bestimmung.

0,1381 g Sbst. 34,5 ccm N. (23 °, 736 mm).

$C_{11}H_9N_5O_3$ (Mol.-Gew. 259,26).

Berechnet:	Gefunden:
27,03 % N.	27,11 % N.

ana-Nitro-o-Chinolinaldehyd.

Da Howitz und Nöther[1]) bei ihren Versuchen, den o-Chinolinaldehyd direkt zu nitrieren, keinen Erfolg hatten, glaubten sie den ana-Nitrochinolinaldehyd durch Kochen des ana-Nitro-o-Chinobenzyljodids mit konz. HNO_3 erhalten können. Wie aber die späteren Untersuchungen von Nöther[2]) zeigten, ist die auf diese Weise gewonnene Verbindung nicht der gewünschte ana-Nitrochinolinaldehyd, sondern der entsprechende Alkohol, der der weiteren Oxydation zum Aldehyd große Schwierigkeiten entgegensetzt.

Ich versuchte nun den von Nöther dargestellten ana-Nitro-o-Chinobenzyläthyläther auf seine Oxydationsfähigkeit zu prüfen. Es zeigte sich, daß der ana-Nitroäthyläther gegen kochende konz. HNO_3 sehr beständig ist, und daß erst 3—4stündiges Kochen zum Ziel führt. In diesem Fall geben alle durch fraktionierte Kristallisation erhaltenen Anteile des Reaktionsproduktes eine starke Aldehydreaktion mit salzsaurem Hydrazin und behalten konstanten Schmelzpunkt. Man kocht den Nitroäthyläther während der angegebenen Zeit am Rückflußkühler mit dem zehn-

[1]) B. 39, 2705.
[2]) Paul Nöther, Inaug.-Diss. Freiburg 1910.

fachen Gewicht konz. HNO_3, in der er sich leicht löst. Die heiße Reaktionslösung wird in kaltes Wasser gegossen und mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei der Nitroaldehyd in Form eines flockigen gelblichen Niederschlags ausfällt, der abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet wird. Um den Nitroaldehyd rein zu erhalten, wird das Rohprodukt aus wenig verdünntem Eisessig umkristallisiert; der Nitroaldehyd scheidet sich in Form gelblicher Nadeln ab, die sich am Licht rasch bräunen und bei 145° schmelzen.

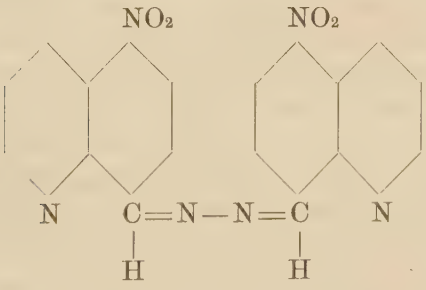
Analyse:

C- und H-Bestimmung:

0,1593 g Sbst. 0,3452 g CO_2, 0,0463 g H_2O.
$C_{10}H_6N_2O_3$ (Mol.-Gew. 202).

Berechnet:	Gefunden:
59,40% C.	59,10% C.
3,01% H.	3,25% H.

Azin des ana-Nitro-o-Chinolinaldehyds.



Zu der heißen alkoholischen Lösung von 1 g Nitroaldehyd gibt man 0,25 g Hydrazinsulfat in wenig Wasser gelöst. Der sofort ausfallende gelbe Nieder-

schlag des Azins wird abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Das Azin fällt in schönen, gelbglänzenden Blättchen aus, die bei 350° noch nicht schmelzen.

Analyse:

N-Bestimmung.

0,1474 g Sbst. 28,1 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{20}H_{12}N_6O_4$ (Mol.-Gew. 400).

Berechnet:	Gefunden:
21,00% N.	21,14% N.

ana-Nitro-o-Chinolincarbonsäure.

Der ana-Nitrochinolinaldehyd mußte sich mit Chromsäure sehr leicht zu der zuerst von Howitz und Nöther[1]) dargestellten ana-Nitro-o-Chinolincarbonsäure oxydieren lassen. Zur Ausführung des Versuchs wurde der ana-Nitrochinolinaldehyd in schwefelsaurer Lösung nach der üblichen Methode mit Chromsäure oxydiert. Die in bekannter Weise aus dem Oxydationsgemisch gewonnene ana-Nitrochinolincarbonsäure zeigt das ganze Verhalten der von Howitz und Nöther, Nöther[2]) und Arndt[3]) auf anderen

[1]) B. 39, 2705.

[2]) Paul Nöther, Inaug.-Diss. Freiburg 1910.

[3]) Fritz Arndt, Inaug.-Diss. Freiburg 1908.

Wegen dargestellten Säure; sie ist in Wasser viel leichter löslich als die p-Nitrosäure und kristallisiert daraus in Form fast farbloser, die ganze Lösung durchsetzender, glänzender Nadeln vom Schmelzpunkt 211°—212°.

Versuche zur Nitrierung des β-Brom-o-Chinolinaldehyds.

Es war von Interesse zu untersuchen, welchen Einfluß das β-ständige Bromatom auf die Nitrierbarkeit des o-Chinolinaldehyds ausüben würde. Da β-Bromchinolin sich außerordentlich leicht, viel leichter wie gewöhnliches Chinolin, nitrieren läßt, so war eigentlich zu vermuten, daß der β-Brom-o-Chinolinaldehyd der Nitrierung leichter zugänglich sein würde wie der o-Chinolinaldehyd selbst. Merkwürdigerweise bestätigten die Versuche diese Vermutung nicht, vielmehr zeigte sich, daß der β-Brom-o-Chinolinaldehyd unter den gewöhnlichen Bedingungen überhaupt der Nitrierung widersteht. Ich konnte bei vielen von mir ausgeführten Versuchen nie eine Spur eines Nitroderivats erhalten, dagegen fand ich, daß der β-Brom-o-Chinolinaldehyd selbst durch längeres Kochen mit Salpeterschwefelsäure nicht zerstört wird, also in dieser Beziehung eine weit größere Beständigkeit zeigt, als der Chinolinaldehyd.

Der zu den genannten Untersuchungen dienende β-Brom-o-Chinolinaldehyd wurde nach dem Verfahren von Schwenk[1]) gewonnen. Es schien aber auch wünschenswert, zu versuchen, ob diese Verbindung nicht auch aus o-Chinolinaldehyd durch direkte Bromierung nach Claus-Collischonn zu erhalten sei. Der

[1]) W. Schwenk: Inaug.-Diss. Freiburg 1903.

Versuch ergab, daß der Chinolinaldehyd prinzipiell der Bromierung nach Claus-Collischonn nicht unzugänglich ist, eine praktische Gewinnung des β-Bromchinolinaldehyds sich jedoch auf dieser Methode wegen ganz mangelhafter Ausbeute nicht aufbauen kann.

Der Chinolinaldehyd wurde in 48%iger HBr gelöst und die berechnete Menge Brom zugegeben, wobei ein roter kristallinischer Niederschlag des erhaltenen Bromadditionsprodukts ausfiel. Das völlig trockene Additionsprodukt wurde in der üblichen Weise im Ölbad 1 Stunde auf 170 ° erhitzt. Die erkaltete in konz. HCl gelöste Reaktionsmasse wurde sodann mit Natronlauge versetzt; der ausfallende Niederschlag erwies sich ziemlich verharzt und schmolz getrocknet schon gegen 90 °; aus Alkohol umkristallisiert ließ sich kein reines unverharztes Produkt erhalten. Dagegen schied sich aus Wasser, mit dem der Niederschlag ausgekocht wurde, ein Produkt beim Abkühlen aus, das aus Alkohol umkristallisiert bei 168 ° schmolz und auf Aldehydreaktion untersucht, sich mit dem von Schwenk dargestellten β-Bromchinolinaldehyd identisch erwies.

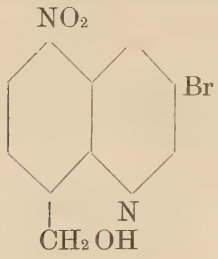
Versuche zur Gewinnung des Nitro-β-Brom-o-Chinolinaldehyds.

Da sich wie oben angegeben, der β-Bromchinolinaldehyd der Nitrierung unzugänglich erwies, so war zur Gewinnung des ana-Nitro-β-Brom-o-Chinolinaldehyds noch möglich, den von Arndt[1]) in seiner Darstellung allerdings nicht sichergestellten ana-Nitro-β-Brom-o-Chinobenzylalkohol zu oxydieren zu versuchen. Arndt erhielt diesen Alkohol durch Oxydation

[1]) Fritz Arndt: Inaug.-Diss. Freiburg 1908.

des entsprechenden Jodids mit HNO_3, gelangte aber je nachdem von anderem Substanzvorrat, vom unreinen rohen Jodid ausgehend zu dem entsprechenden Aldehyd, wobei sich andererseits der Alkohol nicht frei von Aldehydreaktion erwies. Um diese Verhältnisse bei dieser Gelegenheit aufzuklären, wurde versucht, den ana-Nitro-β-Bromchinobenzylalkohol sowohl, als auch den entsprechenden Aldehyd auf anderen Wegen zu gewinnen. Falls sich der ana-Nitro-β-Bromchinobenzylalkohol nicht zum Aldehyd oxydieren ließ, konnte man zwecks Gewinnung des Nitrobromchinolinaldehyds noch versuchen, den Äthyl-β-Brom-o-Chinobenzyläther, der von Arndt dargestellt wurde, zu nitrieren und dann der Oxydation zu unterwerfen.

ana-Nitro-β-Brom-o-Chinobenzylalkohol.



Arndt hatte bereits versucht, das β-Brom-ana-Nitro-o-Chinobenzylchlorid durch Kochen mit Schlemmkreide im Ölbad zu verseifen, gelangte aber zu negativen Resultaten. Ich nahm diese Versuche nochmals auf und konnte die Angaben Arndts bestätigen, daß die Verseifung der genannten Verbindung mit Schlemmkreide im Ölbad bei einer Temperatur von 120—130 ° nicht möglich ist. Um aber dennoch zum Ziel zu gelangen, versuchte ich die Reaktion im Bombenrohr

unter Druck auszuführen. Ich erhitzte jenes mit der zehnfachen Menge Schlemmkreide und Wasser zu einem dünnen Brei angerührt im Bombenrohr auf 130 ° während 5—6 Stunden. Das Reaktionsgemisch wurde sodann heiß abfiltriert und der Rückstand einige Male mit Wasser abgekocht. Aus den abgekühlten eingeengten Filtraten scheidet sich der Alkohol in Form weißgelblicher Nadeln vom Schmelzpunkt 139 ° ab. Aus Alkohol umkristallisiert stellt der Nitrobromchinobenzylalkohol ebenfalls gelbliche Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt dar.

Sonderbarer Weise und in Übereinstimmung mit dem von Nöther[1]) beschriebenen ana-Nitro-o-Chinobenzylalkohol gibt der ana-Nitro-β-Brom-o-Chinobenzylalkohol eine schwache Aldehydreaktion, obwohl die Bildung des Aldehyds bei der angegebenen Darstellungsmethode als ausgeschlossen gelten muß. Das verwendete Nitrobromchinobenzylchlorid wurde zur Sicherheit auf Aldehydreaktion untersucht, zeigte jedoch keine. Eine Aldehydreaktion bekam auch Arndt für den über das Jodid gewonnenen ana-Nitro-β-Bromchinobenzylalkohol, dessen Schmelzpunkt er jedoch zu 151 ° angibt; außerdem kristallisiert der von Arndt erhaltene Alkohol angeblich in Blättchen und nicht in Nadeln. Da sich der ana-Nitro-o-Chinobenzylalkohol nach den Versuchen von Nöther[1]) nicht zum ana-Nitro-o-Chinolinaldehyd oxydieren läßt, war zu vermuten, daß auch der ana-Nitro-β-Brom-o-Chinobenzylalkohol der Oxydation zum Aldehyd widerstehen würde. Die Versuche bestätigten dies.

[1]) Paul Nöther: Inaug.-Diss. Freiburg 1910.

Analyse:

C- und H-Bestimmung.

0,1772 g Sbst. 0,2772 g CO_2, 0,0336 g H_2O

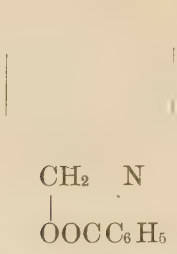
$C_{10}H_7N_2O_3Br$ (Mol.-Gew. 283).

Berechnet:	Gefunden:
42,41% C.	42,66% C.
2,47% H.	2,17% H.

Nachweis der OH-Gruppe nach Schotten-Baumann.

Um den Alkoholcharakter des neuen Stoffs sicher festzustellen, wurde derselbe in die entsprechende Benzoyl- sowie Acetylverbindung übergeführt, und zugleich wurden beide Ester durch Umsetzung des ana-Nitro-β-Bromchinobenzylchlorids mit benzoesaurem bezw. essigsaurem Kali dargestellt, wobei Identität mit den über den Alkohol gewonnenen Estern festgestellt wurde.

ana-Nitro-β-Brom-o-Chinobenzylbenzoesäureester.



Der Nitrobromchinobenzylalkokol wird in etwas Wasser suspendiert, etwas mehr als die berechnete Menge Benzoylchlorid zugesetzt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und einige Minuten erwärmt; nach dem Erkalten wird das erstarrte Reaktionsprodukt

abfiltriert, ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Der Ester bildet hellbraune, körnige Kristalle, die bei 158° schmelzen. Andererseits wurde zur Gewinnung des Esters das Nitrobromchinobenzylchlorid nach den Angaben von Arndt dargestellt und mit der entsprechenden Menge benzoesaurem Kalium in alkoholischer Lösung 2—3 Stunden am Rückflußkühler erwärmt. Das alkoholische Reaktionsgemisch wird sodann filtriert, wobei beim Abkühlen des Filtrats hellbraune Kristalle des Esters auszufallen beginnen. die denselben Schmelzpunkt von 158° zeigen.

Analyse:

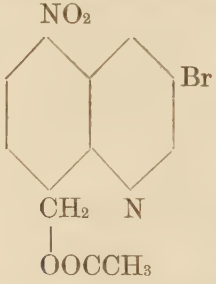
C- und H-Bestimmung.

0,1291 g Sbst. 0,2492 g CO_2 0,0352 g H_2O.

$C_{17}H_{11}N_2O_4Br$ (Mol.-Gew. 387).

Berechnet:	Gefunden:
52,71% C.	52,65% C.
2,84% H.	3,05% H.

ana-Nitro-β-Brom-o-Chinobenzylessigsäureester.



Der Nitrobromchinobenzylalkohol wird in einer entsprechenden Menge Essigsäureanhydrid gelöst und einige Zeit erwärmt. Die in Wasser gegossene Lösung wird mit Natron alkalisch gemacht, wobei der gebildete Ester in kleinen, gelblichen Flocken ausfällt. Aus

Alkohol umkristallisiert, stellt der Ester kleine, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 137° dar.

Um den Ester zur Vergleichung auf anderem Weg zu gewinnen, wurde das Nitrobromchinobenzylchlorid mit der entsprechenden Menge Kaliumacetat in alkoholischer Lösung durch Erhitzen auf dem Dampfbad während einer Stunde umgesetzt. Aus der abfiltrierten, mit Tierkohle gekochten alkoholischen Lösung kristallisierte nach genügender Konzentration kein reines, unverharztes Produkt aus, so daß die Kristallisation aus Wasser versucht wurde. Der Ester ist in Wasser ziemlich schwer, aber doch genügend löslich, fällt aus der heißen Lösung beim Abkühlen in kleinen, gelblichen, mikrokristallinischen Nadelflocken aus und zeigt ebenfalls den Schmelzpunkt 137°.

Analyse:

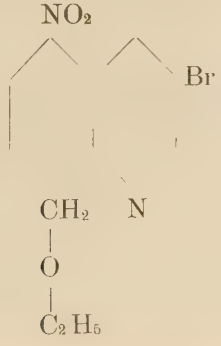
C- und H-Bestimmung.

0,1364 g Sbst. 0,2224 g CO_2, 0,0372 g H_2O.

$C_{12}H_9N_2O_4Br$ (Mol.-Gew. 325).

Berechnet:	Gefunden:
44,30% C.	44,47% C.
2,77% H.	3,05% H.

ana-Nitro-β-Brom-o-Chinobenzylaethyläther.



Da der β-Brom-o-Chinolinaldehyd nach meinen Beobachtungen sich nicht nitrieren ließ und die Oxydation des ana-Nitro-β-Brom-o-Chinobenzylalkohols zum entsprechenden Aldehyd mittels Salpetersäure nicht gelang, suchte ich den von Arndt[1]) beschriebenen β-Brom-o-Chinobenzyläthyläther zu nitrieren und diesen dann der Oxydation mit HNO_3 zu unterwerfen. Es ist mir auf diese Weise auch gelungen, den ana-Nitro-β-Brom-Chinolinaldehyd zu gewinnen.

Zum Zweck der Nitrierung wird der Bromchinobenzyläther langsam in ein Gemisch der fünffachen Menge rauchender HNO_3 und der fünffachen Menge konz. H_2SO_4 unter Kühlung eingetragen und die Lösung einige Zeit stehen gelassen. Durch Eintritt der Nitro-Gruppe ist die Basizität des Bromäthyläthers soweit abgeschwächt, daß sein salpetersaures Salz durch Wasser vollständig zerlegt wird. Der Nitroäther fällt daher beim Eingießen der Reaktionslösung in viel kaltes Wasser in quantitativer Weise aus als weißgelblicher, flockiger Niederschlag, der abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet wird. Die durch Umkristallisieren aus Alkohol erhaltenen gelblichen, am Licht sich bräunenden Nadeln des Nitroäthers schmelzen bei 139°.

Analyse:

C- und H-Bestimmung.

0,1197 g Sbst. 0,2040 g CO_2, 0,0394 g H_2O.

$C_{12}H_{11}N_2O_3Br$ (Mol.-Gew. 311).

Berechnet:	Gefunden:
46,30% C.	46,48% C.
3,54% H.	3,68% H.

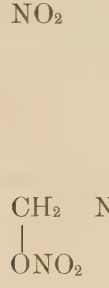
[1]) Fritz Arndt, Inaug.-Diss. Freiburg 1908.

N-Bestimmung.

0,1253 g Sbst. 9,7 ccm N (16°, 750 mm).

Berechnet:	Gefunden:
9,00% N.	8,86% N.

ana-Nitro-β-Brom-o-Chinobenzylsalpetersäureester.



Um den Nitrobromäthyläther in den entsprechenden Aldehyd überzuführen, wurde die Oxydation mit Salpetersäure und zwar zuerst mit rauchender HNO_3 versucht. Es zeigte sich jedoch, daß das hierbei erhaltene Reaktionsprodukt nicht den gewünschten Aldehyd, sondern den Salpetersäureester des ana-Nitro-β-Brom-o-Chinobenzylalkohols darstellt. Beim Eingießen der heißen Reaktionslösung des mit rauchender HNO_3 während 10 Minuten gekochten Nitrobromäthyläthers in kaltes Wasser fällt der Ester als gelber, flockiger Niederschlag aus. Man erhält ihn aus Alkohol unter Wasserzusatz umkristallisiert in Form kleiner, gelber, glänzender Nadeln vom Schmelzpunkt 98°. Arndt gibt den Schmelzpunkt des über den Alkohol gewonnenen Esters zu 101° an. Zur Klarstellung wurde die Analyse ausgeführt und Identität festgestellt.

Analyse:

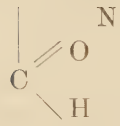
N-Bestimmung.

0,1224 g Sbst. 14,4 ccm N (18°, 736 mm).

$C_{10}H_6N_3O_5Br$ (Mol.-Gew. 328).

Berechnet:	Gefunden:
12,80% N	13,08% N

ana-Nitro-β-Brom-o-Chinolinaldehyd.



Wie schon erwähnt, ließ sich der Bromchinolinaldehyd unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht nitrieren; ebenso konnte der Bromnitrochinobenzylalkohol nicht zu Nitrobromaldehyd oxydiert werden. Sehr leicht dagegen erhält man diesen durch Kochen des ana-Nitro-β-Brom-o-Chinobenzyläthyläthers während etwa 15 Minuten mit konz. HNO_3 (1,4). Die heiße, salpetersaure Lösung des Nitrobromaldehyds wird in kaltes Wasser gegossen, wobei ein flockiger, gelblicher Niederschlag ausfällt, der abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet wird. Um den Nitrobromaldehyd rein zu erhalten, kristallisiert man ihn aus Eisessig oder Alkohol um. Er bildet derbe, gelbliche Nadeln, die sich am Licht sehr rasch dunkel färben und bei 150° schmelzen. Versetzt man die Mutterlaugen vom Nitro-

bromaldehyd mit genügend Wasser, so fallen Produkte aus, die wesentlich tiefer schmelzen, weil bei der Oxydation zum Aldehyd immer Reste von Nitroäthyläther unverändert bleiben.

Arndt gibt den Schmelzpunkt des Nitrobromaldehyds zu 136° an, den des Alkohols zu 151°, während der von mir durch Verseifen des Chlorids gewonnene Nitrobromchinobenzylalkohol schon bei 139° schmilzt. Diese Ergebnisse bestätigen die Bedenken Arndts darüber, daß sein Aldehyd tiefer als der entsprechende Alkohol schmilzt.

Analyse:

C- und H-Bestimmung.

0,1363 g Sbst. 0,2126 g CO_2, 0,0247 g H_2O.

$C_{10}H_5N_2O_3Br$ (Mol.-Gew. 281).

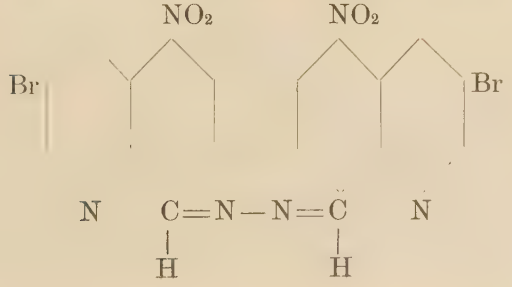
Berechnet:	Gefunden:
42,70% C.	42,54% C.
1,78% H.	2,03% H.

N-Bestimmung.

0,1402 g Sbst. 12,5 ccm N. (24°, 744 mm).

Berechnet:	Gefunden:
9,97% N.	9,73% N.

Azin des ana-Nitro-β-Brom-o-Chinolinaldehyds.



Eine heiße alkoholische Lösung des Nitrobromaldehyds wird mit einer wässrigen Lösung von Hydrazinsulfat versetzt, wobei sofort ein dicker gelber flockiger Niederschlag des Azins ausfällt, der abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet wird. Das Azin, in Alkohol und Benzol unlöslich, wird aus heißem Nitrobenzol umkristallisiert und bildet dunkelgelbe Nädelchen, die bei 350 ° noch nicht schmelzen.

Analyse:

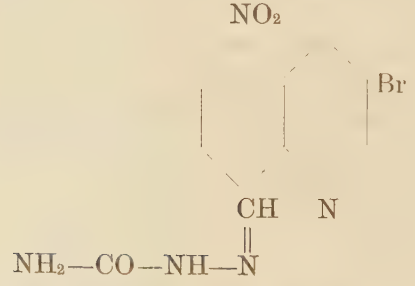
N-Bestimmung:

0,1034 g Sbst. 13,95 ccm N. (23 °, 743 mm).

$C_{20}H_{10}N_6O_4Br_2$ (Mol.-Gew. 558).

Berechnet:	Gefunden:
15,05 % N.	14,76 % N.

Semikarbazon des ana-Nitro-β-Brom-o-Chinolinaldehyds.



Der Nitrobromaldehyd wird in alkoholischer Lösung zu einer wässrigen Lösung von überschüssigem Semikarbazidchlorhydrat gegeben und sodann erwärmt. Beim Abkühlen der Lösung fällt das Semikarbazon

zum großen Teil in Form gelber derbkörniger Kristalle aus; durch Wasserzusatz vervollkommnet man die Fällung. Die Umkristallisation erfolgt aus heißem Nitrobenzol. Hieraus erhält man das Semikarbazon, das in Alkohol unlöslich ist, in Form gelber glänzender Blättchen, die bei 221 ° schmelzen.

Analyse:

N-Bestimmung.

0,1338 g Sbst. 25,8 ccm N. (25 °, 736 mm).

$C_{11}H_8N_5O_3Br$ (Mol.-Gew. 338).

Berechnet:	Gefunden:
20,71% N.	20,71% N.

ana-Nitro-β-Brom-o-Chinolinkarbonsäure.

Der ana-Nitrobromchinolinaldehyd sowohl als auch der Nitrobromchinobenzylaethyläther läßt sich leicht in guter Ausbeute zur Nitrobromchinolinkarbonsäure oxydieren. Zu diesem Zweck wird zu einer kochenden verdünnt schwefelsauren Lösung des Äthyläthers bezw. Aldehyds solange verdünnte Chromsäurelösung zugegeben, als noch Reduktion der Chromsäure zu beobachten ist. Die heiße Lösung wird in kaltes Wasser gegossen,

wobei sich die Säure in kristallinischen, gelblichen Flocken abscheidet, die abfiltriert, ausgewaschen und in verdünnter Natronlauge gelöst werden. Die von ungelösten Teilen etwa unveränderten Äthers bezw. Aldehyds abfiltrierte alkalische Lösung wird zur Ausfällung der reineren Säure mit verdünnter Salzsäure gefällt und der ausfallende Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. — Die Säure läßt sich sowohl aus heißem Wasser als auch aus Alkohol umkristallisieren und bildet kleine gelblich weiße Nädelchen, die bei 200° schmelzen.

Analyse:

C- und H-Bestimmung.

0,1565 g Sbst. 0,2304 g CO_2, 0,0287 g H_2O.

$C_{10}H_5N_2O_4Br$ (Mol.-Gew. 297).

Berechnet:	Gefunden:
40,40% C.	40,16% C.
1,68% H.	2,05% H.

Br-Bestimmung.

0,1708 g Sbst. 0,1060 g AgBr.

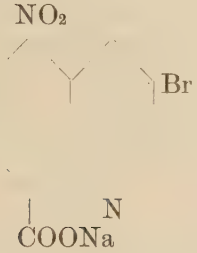
Berechnet:	Gefunden:
26,92% Br.	26,41% Br.

N-Bestimmung.

0,0991 g Sbst. 8,4 ccm N. (20°, 728 mm).

Berechnet:	Gefunden:
9,43% N.	9,23% N.

Natriumsalz der ana-Nitro-β-Brom-o-Chinolin-karbónsäure.



Die in heißem Wasser aufgeschlemmte Säure wird vorsichtig mit einer verdünnten Lösung von Soda versetzt, bis die Reaktion genau neutral ist. Die Lösung wird sodann stark eingeengt; bei längerem Stehen scheidet sich aus ihr das Salz in Form kleiner gelblicher drusiger Kristalle ab. Diese sind in Wasser ziemlich leicht löslich und enthalten 3 Moleküle Kristallwasser.

Analyse:

H_2O-Bestimmung.

0,1836 g Sbst. verloren bei 110 ° 0,0262 g H_2O.

$C_{10}H_4N_2O_4BrNa + 3H_2O$ (Mol.-Gew. 373).

Berechnet:	Gefunden:
14,48 % H_2O.	14,27 % H_2O.

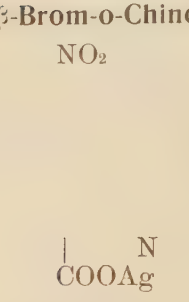
Na-Bestimmung.

0,1583 g Sbst. 0,0342 g Na_2SO_4.

$C_{10}H_4N_2O_4BrNa$ (Mol.-Gew. 319).

Berechnet:	Gefunden:
7,23 % Na	7,01 % Na.

Silbersalz der ana-Nitro-β-Brom-o-Chinolinkarbonsäure.



Eine mit Soda genau neutralisierte Lösung der Säure wird mit Silbernitrat versetzt, wobei das Silbersalz als fast weißer, voluminöser Niederschlag ausfällt, der nach dem Filtrieren, Auswaschen und Trocknen ein beinahe farbloses Pulver bildet; dasselbe ist beim Kochen mit Wasser sehr beständig.

Ag-Bestimmung.

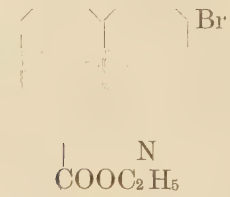
0,2097 g Sbst. 0,0756 g AgCl.

$C_{10}H_4N_2O_4AgBr$ (Mol.-Gew. 404).

Berechnet:	Gefunden:
26,71 % Ag.	27,13 % Ag

Die Silberbestimmung wurde durch Auflösen des Salzes in verdünnter HNO_3 und Fällen mit HCl ausgeführt.

Äthylester der ana-Nitro-β-Brom-o-Chinolinkarbonsäure.



1 g der reinen umkristallisierten Säure, fein zerrieben, wird in 50 ccm reinem Äthylalkohol suspendiert und ohne Kühlung HCl-Gas bis zur Sättigung der Lösung etwa eine halbe Stunde eingeleitet, wobei die Säure fast ganz in Lösung geht. Sodann erhitzt man die Reaktionslösung noch einige Zeit zum Sieden, bis der größte Teil des Alkohols verjagt ist, verdünnt mit Wasser und macht mit Sodalösung alkalisch. Der ausfallende Ester erweist sich als ölig, erstarrt jedoch bei schwacher Kühlung sofort. Aus Alkohol unter Wasserzusatz umkristallisiert, bildet der Ester glänzende, gelbliche Blättchen und Nadeln vom Schmelzpunkt 117°.

Um zu sehen, ob sich bei der Umsetzung des Silbersalzes mit Jodäthyl statt des Esters ein Betain bilden würde, erhitzte ich das Silbersalz zu diesem Zweck eine Stunde im Einschlußrohr auf 120° mit der berechneten Menge Jodäthyl. Das kristallinische Reaktionsgemisch wurde mit Äther ausgezogen, nach dessen Verdunstung eine fast farblose Masse zurückblieb, die in wenig Alkohol gelöst wurde; nach Zusatz von wenig warmen Wasser beginnt der Ester — ein Betain hätte sich als salzartige Verbindung in Äther nicht gelöst — in Form gelblicher Nadeln auszukristallisieren, die ebenfalls bei 117° schmelzen.

Analyse:

C- und H-Bestimmung.

0,1610 g Sbst. 0,2592 g CO_2, 0,0442 g H_2O.

$C_{12}H_9N_2O_4Br$ (Mol.-Gew. 325).

Berechnet:	Gefunden:
44,30% C.	43,91% C.
2,77% H.	3,07% H.

Methylester der ana-Nitro-β-Brom-o-Chinolinkarbonsäure.

Die Darstellung des Methylesters verläuft analog derjenigen des Äthylesters, nur daß hier HCl-Gas in die methylalkoholische Lösung bis zur Sättigung eingeleitet wird. Wegen des höheren Schmelzpunktes des Methylesters erfolgt seine Abscheidung aus der mit Wasser verdünnten Lösung nicht ölig, sondern in Form eines flockigen Niederschlags. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet der Ester weißgelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 164°.

Analyse:

C- und H-Bestimmung.

0,1283 g Sbst. 0,1983 g CO_2 0,0289 g H_2O.
$C_{11}H_7N_2O_4Br$ (Mol.-Gew. 311).

Berechnet:	Gefunden:
42,43% C.	42,15% C.
2,26% H.	2,52% H.

Zusammenstellung.

1. Der o-Chinobenzylalkohol liefert beim Erhitzen mit Jodmethyl glatt und in normaler Weise ein Jodmethylat, das mit Kali versetzt eine in Äther lösliche Base liefert und sich mit alkalischer Ferricyankaliumlösung nach der Deckerschen Methode zum Chinolon oxydieren läßt. Es schließt sich demnach dieses Jodmethylat in seinem Verhalten den Alkylaten der meisten substituierten Chinoline an und zeigt keine Analogie mit den Alkylaten der Oxychinoline. Die OH-Gruppe verhält sich also auch in diesem Fall anders, wenn sie in der Seitenkette sitzt, als am Kern.
2. Der Methyl- und auch der Äthyläther des o-Chinobenzylalkohols geben ebenfalls leicht Jodmethylate, aus denen die entsprechenden Chinolone gewonnen werden können.
3. Der o-Chinolinaldehyd läßt sich bei längerem Erhitzen mit rauchender HNO_3 unter Zusatz von konz. H_2SO_4 nitrieren; der Hauptsache nach bildet sich der p-Nitro-o-Chinolinaldehyd neben kleineren Mengen ana-Nitro-o-Chinolinaldehyd.
4. Der ana-Nitro-o-Chinobenzyläthyläther wird durch dreistündiges Kochen mit konz. HNO_3 in den ana-Nitro-o-Chinolinaldehyd übergeführt.
5. Der Stellungsnachweis des p-Nitro-o Chinolinaldehyds wurde durch Oxydation zur p-Nitro-o-Chinolinkarbonsäure, derjenige des ana-Nitro-o-Chinolinaldehyds durch Oxydation zur ana-Nitro-o-Chinolinkarbonsäure geliefert.

6. Der o-Chinolinaldehyd kann nach der Methode von Claus-Collischon nur in ganz mangelhafter Ausbeute bromiert werden.
7. Der β-Brom-o-Chinolinaldehyd läßt sich nicht nitrieren.
8. Das ana-Nitro-β-Brom-o-Chinobenzylchlorid wird durch Erhitzen mit Schlemmkreide und H_2O unter Druck zum entsprechenden Alkohol verseift, der durch Überführung in den Benzoyl- bezw. Acetylester charakterisiert wurde. Die gleichen Ester erhält man durch Umsetzen des ana-Nitro-β-Brom-o-Chinobenzylchlorids mit Kaliumbenzoat bezw. Kaliumacetat in alkoholischer Lösung.
9. Der ana-Nitro-β-Brom-o-Chinobenzylalkohol läßt sich durch Kochen mit HNO_3 nicht zum entsprechenden Aldehyd oxydieren.
10. Der β-Brom-o-Chinobenzyläthyläther läßt sich leicht in ana-Stellung nitrieren.
11. Der ana-Nitro-β-Brom-o-Chinobenzyläthyläther liefert mit rauchender HNO_3 in der Hitze behandelt den Salpetersäureester des ana-Nitro-β-Brom-o-Chinobenzylalkohols.
12. Mit konz. HNO_3 in der Hitze behandelt liefert der Nitrobromchinobenzyläthyläther den Nitrobromaldehyd.
13. Von den von mir neu gewonnenen Aldehyden sind jeweils einige Derivate dargestellt und beschrieben worden.
14. Der ana-Nitro-β-Brom-o-Chinobenzyläthyläther sowohl als auch der ana-Nitro-β-Brom-Chinolinaldehyd lassen sich leicht mit Chromsäure zur ana-Nitro-β-Brom-o-Chinolinkarbonsäure oxydieren, die als verhältnismäßig starke Säure beständige Salze und Ester bildet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Dr. J. Howitz im chemischen Universitätslaboratorium zu Freiburg im Breisgau (phil. Abt.) ausgeführt.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Dr. Howitz herzlich danken für die reiche Unterstützung, die ich bei der Ausführung dieser Arbeit von seiner Seite erfahren habe.